

0-785924

На правах рукописи



БИРЮКОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ И НАНОКОМПОЗИТОВ
CdS/ПОЛИАКРИЛАТ С УЧАСТИЕМ ОПТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Томского государственного университета

Научные руководители:

Кандидат химических наук, доцент
Кандидат физико-математических наук,
с.н.с.

Изаак Татьяна Ивановна
Светличный Валерий Анатольевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Еремин Леонид Петрович

Кандидат химических наук, доцент

Смагин Владимир Петрович

Ведущая организация:

Институт биохимической
физики им. Н.М. Эммануэля РАН,
г. Москва

Защита состоится «30» декабря 2010 г. в 10.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000581770

Автореферат разослан «29» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук, доцент

Т.И. Изаак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В настоящее время наночастицы халькогенидов металлов – полупроводниковые квантовые точки (КТ), превосходящие по фотостабильности, эффективности излучения и чувствительности другие материалы, в частности флуоресцентные органические красители, находят широкое применение в качестве флуоресцентных меток в биологических средах, био- и химических сенсорах, в качестве активных элементов солнечных батарей, оптических усилителей и сред с нелинейным поглощением для оптических ограничителей, стабилизаторов, многофотонной микростереолитографии [1].

Для практических приложений интерес представляют либо твердые гибридные материалы, содержащие органическую составляющую (полимерную матрицу) и неорганическую – наноразмерные частицы, либо стабильные дисперсии наночастиц халькогенидов в оптически прозрачных мономерях. Полимерные композиты синтезируются в несколько стадий. В начале получают дисперсии частиц в среде органического растворителя, а затем переносят их в среду мономера с последующей полимеризацией. Наличие стадии переноса существенно удорожает методику и требует испарения оригинального растворителя, что не всегда возможно осуществить без изменения свойства частиц халькогенидов. К другим проблемам, возникающим при синтезе полупроводниковых наночастиц относятся сложность получения стабильных монодисперсных систем [2]. Большой разброс КТ по размерам и их агрегация приводят к ухудшению функциональных свойств композитов на их основе. Одним из наиболее современных способов размерно-контролируемого синтеза КТ в настоящее время является высокотемпературный синтез с использованием металлорганических предшественников [3]. Этот метод позволяет контролировать размер частиц на всех этапах процесса, но для получения композиционного материала на их основе также требуются стадия переноса частиц в мономер. К тому же в качестве исходных компонентов в данной методике используется ядовитые и взрывоопасные соединения.

Поэтому разработка простых и безопасных методик синтеза частиц полупроводников непосредственно в среде мономеров, позволяющих контролировать их размер и спектрально-люминесцентные свойства, является актуальной задачей.

Цель работы:

Целью настоящей работы являются разработка способа и определение механизмов одностадийного размерно-контролируемого синтеза наночастиц халькогенидов металлов в среде акриловых мономеров на примере сульфида кадмия, а также исследование свойств синтезированных полимерных нанокомпозитов на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Исследование состава и свойств поверхности частиц сульфида кадмия, синтезированных в растворе акриловых мономеров и их предельных аналогов при одновременном (синхронном) оптическом облучении.

Выявление сущности и исследование кинетики процессов, происходящих при облучении реакционной смеси, содержащей метилметакрилат и частицы CdS

Выявление механизма стабилизации частиц CdS в среде акриловых мономеров при облучении реакционной смеси

Исследование влияния условий синтеза и состава реакционной смеси на поверхностные, размерные и спектрально-люминесцентные свойства дисперсий и композитов, содержащих наночастицы CdS.

Исследование влияния функциональных органических и неорганических добавок на свойства нанокомпозитов PMMA/CdS.

Научная новизна работы. В ходе выполнения работы на примере сульфида кадмия впервые:

- На примере CdS реализован одностадийный размерно-контролируемый синтез дисперсий наночастиц халькогенидов переходных металлов в среде акриловых мономеров под воздействием облучения при отсутствии иных стабилизирующих добавок; предложен и обсужден его механизм, основанный на зарядовой стабилизации и фотоинициированной полимеризации мономера на поверхности частиц.

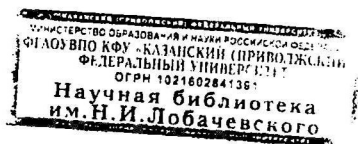
- Показано, что контроль размера частиц можно осуществлять варьированием длины волны источника облучения, времени экспозиции, соотношением концентраций реагирующих веществ и температурой реакционной среды.

- Исследованы спектрально-люминесцентные свойства нанокомпозитов CdS/PIMMA, в том числе с органическими и неорганическими добавками и нелинейное рассеяние композитов при мощном лазерном возбуждении.

- Разработаны способы управления дефектностью частиц полупроводников A^2B^6 , как путем варьирования условий синтеза, так и введением специальных добавок влияющих на оптические свойства частиц.

Практическая значимость полученных результатов. Разработанная методика размерно-контролируемого одностадийного синтеза наночастиц полупроводника в среде оптически прозрачного мономера позволяет получать гибридные органо-неорганические материалы с заданными оптическими свойствами.

Полученные в настоящей работе результаты имеют существенное значение для практического применения таких материалов в качестве светофильтров, люминесцирующих материалов, светодиодов, сред с нелинейным поглощением и рассеянием. Композиты CdS/PIMMA дополнительно допированные солями редкоземельных элементов, предназначены для калибровки спектрофотометров и спектрофлуориметров и позволяют контролировать длину волны приборов с точностью 0,5 нм для поглощения и 1 нм для флуоресценции, оптическую плотность и интенсивность флуоресценции с неопределенностью менее 10 %, что подтверждается актом испытания ЗАО «Спектроскопия, Оптика и Лазеры – Авангардные Разработки» (респ. Беларусь) от 10.06.2009 г. Исх. № 120.



Основные положения, выносимые на защиту:

Механизм стабилизации частиц халькогенидов металлов, осажденных в среде акриловых мономеров под воздействием облучения, заключающийся в зарядовой стабилизации на начальном этапе и образовании адсорбционно-сольватной оболочки полимера на поверхности частицы на конечном.

Принципы управления размерными, оптическими и поверхностными свойствами частиц сульфида кадмия, синтезированных осаждением в среде акриловых мономеров при синхронном облучении реакционной смеси.

Способ одностадийного размерно-контролируемого синтеза нанокompозитов ПММА/CdS, в том числе допированных неорганическими соединениями и органическим красителями, их спектрально-люминесцентные свойства.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на III, IV и V Всероссийских конференциях молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2007, 2008, 2009); IV всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург, Хилово, 2009); II международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий «Международный форум по нанотехнологиям» (Москва, 2009); 14th International conference on II-VI compounds (St. Petersburg, Russia, 2009); XX симпозиуме «Современная химическая физика» (Россия, Туапсе, 2008); Международном симпозиум «Нанофотоника» (Украина, Ужгород, 2008); III International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics (Moscow, Russia, 2008); X всероссийской молодежной конференция «По физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике» (Санкт-Петербург, 2008); II Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Россия, Томск, 2009).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 3 статьи (из них 2 – в изданиях перечня ВАК РФ), 11 материалов и тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 140 страницы, в том числе, 76 рисунков, 11 таблиц и библиография из 112 наименований.

Во **введении** сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, научная и практическая значимость, изложены защищаемые положения.

В **первой главе** приведены литературные данные о способах химического синтеза полупроводниковых КТ и композитов на их основе в микроэмульсиях, в полимерных матрицах сольвотермическим и высокотемпературным методом с использованием в качестве прекурсоров металлоорганических соединений. Также рассмотрен физический метод синтеза – лазерная абляция мишеней полупроводников в мономерах. Описаны размерные эффекты в наноструктурах, заключающиеся в голубом сдвиге спектров поглощения и флюоресценции при уменьшении размера КТ. Приведен способ расчета размеров частиц сульфида кадмия с использованием спектральных данных.

Во второй главе приведены методы получения и исследования наночастиц, использовавшиеся в работе.

В третьей главе приведены результаты исследований одностадийного размеро-контролируемого синтеза наночастиц халькогенидов металлов на примере CdS в среде MMA, обсуждается механизм стабилизации частиц CdS в ряде органических растворителей, влияние условий синтеза на свойства дисперсий и композитов.

В четвертой главе представлены результаты исследования нелинейного поглощения наночастиц CdS в композитах, а также результаты исследования оптических свойств нанокомпозитов CdS/ПММА содержащих в своем составе органические красители, а также редкоземельные элементы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были использованы: коллоидные дисперсии на основе сульфида кадмия и метилметакрилата (ММА) или 2-гидроксиэтилметакрилата, а также дисперсии сульфида кадмия в органических растворителях. Осаждение частиц сульфида кадмия проводилось при добавлении раствора сероводорода в дисперсионной среде к реакционной смеси, содержащей соли кадмия (трифторацетат и метакрилат) и одновременном облучении реакционной смеси. В качестве источника облучения использовали лабораторный облучатель спектральный, снабженный ксеноновой лампой мощностью 1000 Вт и комплектом светофильтров. Концентрацию H_2S в растворителях определяли методом фотометрирования и использованием раствора сернокислого N, N-диметил-п-фенилендиамина. Экспресс-анализ концентрации сероводорода осуществляли посредством спектроскопии комбинационного рассеяния по измерению интенсивности полосы валентных колебаний S-H связи в области 2580 см^{-1} (КР-спектрометр Nicolet NXR 9650). Блочные композиционные материалы и композиты, допированные солями редкоземельных элементов и органическими красителями были получены термической радикальной полимеризацией соответствующих дисперсий по стандартной процедуре.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на спектрофотометре CM 2203. Электронно-микроскопические исследования дисперсий проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM- 100CXII фирмы JEOL, энергия пучка – 80 кэВ. Размер частиц CdS оценивали по краю полосы поглощения (край Урбаха). Для оценки величины E_g использовали частотную зависимость оптической плотности, полученную при обработке электронного спектра нанокомпозита. Вычисления радиуса наночастицы по величине E_g проводилось с использованием приближения эффективных масс согласно уравнениям описанных [4, 5].

Дзета-потенциал частиц определяли на анализаторе Zetasizer Nano ZS (MALVERN INSTRUMENTS LTD). Пропускание дисперсий CdS/ММА и композитов CdS/ПММА при мощном лазерном возбуждении (355 нм, 7 нс, 50 МВт/см²) было исследовано методом накачка-зонд на установке, описанной в [6].

Исследование механизма стабилизации наночастиц CdS в среде акрилатов и органических растворителей

На первом этапе работы была исследована стабилизирующая способность ПММА с различной молекулярной массой, растворенного в собственном мономере по отношению к наночастицам сульфида кадмия, осажденным сероводородом из его солей. Все полимеры были получены от Aldrich.

Было показано, что стабилизирующая способность полимера зависит от его молекулярной массы: использование длинноцепных ($M_w \sim 8 \times 10^5$) молекул ПММА приводило к выпадению грубодисперсного осадка. Молекулы ПММА с $M_w \sim 12 \times 10^4$ при концентрации 17 г/литр были способны стабилизировать частицы CdS, осажденные из раствора $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ концентрацией $1,8 \times 10^{-2}$ моль/л. Наименьшее количество стабилизирующей добавки было введено при использовании олигомера ($M_w = 600$).

При дальнейшей термической полимеризации полученной дисперсии в блоке не наблюдалось выпадение осадка CdS и видимых фазовых расслоений. Размер частиц в композите по данным ПЭМ составил ~ 10 нм (рисунок 1). Частицы в композите образуют дендритные структуры, что вероятно связано с их адсорбцией на макромолекулах. Частицы CdS имеют узкое распределение по размерам – при возбуждении фотolumинесценции нанокompозита источниками с разной длиной волны, вид спектра флюоресценции не меняется (рисунок 2). На спектре флюоресценции наблюдается два максимума: в области 650 нм, принадлежащий поверхностной люминесценции, вызванной рекомбинацией экситонов, электронно-дырочных пар ($e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$; где e_{CB}^- – электрон в зоне проводимости и h_{VB}^+ – дырка в валентной зоне), захваченных мелкими ловушками, образованными поверхностными дефектами, и пик объемной люминесценции на 430 нм, вызванной прямозонной рекомбинацией экситонов.

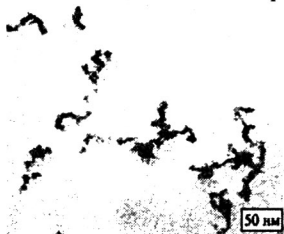


Рисунок 1 – ПЭМ – фото нанокompозита ПММА/CdS (полученного в среде олигомера)

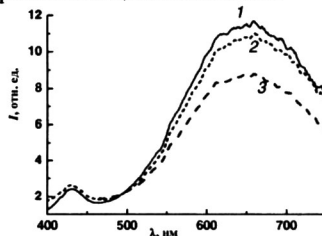


Рисунок 2 – Спектры люминесценции нанокompозита $\lambda_{\text{ex}} = 290$ нм (1), 310 нм (2) и 400 нм (3)

Таким образом, была показана возможность использования макромолекул ПММА, растворенных в MMA в качестве стабилизирующей добавки для частиц сульфида кадмия. Вместе с тем известно, что наночастицы полупроводников способны инициировать реакцию полимеризации акриловых мономеров при воздействии возбуждающей световой волны в результате генерации электронов и дырок, реагирующих с мономером и инициирующих реакцию полимеризации. Данное обстоятельство обуславливает принципиальную возможность

одностадийного синтеза дисперсий сульфида кадмия в среде акриловых полимеров при синхронном проведении процессов его осаждения в мономере и облучения реакционной смеси. При совпадении длины волны источника облучения с шириной запрещенной зоны образующихся частиц полупроводника, генерирующиеся электроны и дырки должны приводить к образованию полимера, который формирует адсорбционно-сольватную оболочку, предотвращая агрегацию частиц. Чтобы такая реакция имела место, редокс-потенциал метилметакрилата и потенциал дна зоны проводимости (E_{CV}) частиц должны быть близки. Редокс-потенциал MMA составляет $-1,1$ мВ, E_{CV} CdS с шириной запрещенной зоны 2,8 и 3,0 эВ, составляет $-1,15$ и $-1,3$ мВ, следовательно, для частиц, имеющих указанные параметры E_g реакция должна иметь место. На схеме 1 представлены реакции, происходящие с участием наночастиц CdS в среде MMA, обозначенного как М – мономер, содержащей кроме того сероводород и растворенный кислород.

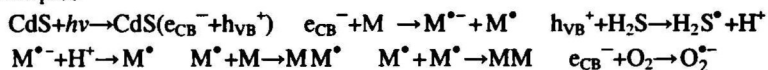


Схема 1 – Механизм реакции полимеризации с участием наночастиц CdS

Образование полимера в присутствии наночастиц CdS при облучении смеси было подтверждено данными КР-спектроскопии. После 15 минут облучения проводили центрифугирование частиц CdS (25000 об/мин, 30 мин), осадок промывали гексаном и сушили в вакууме. В спектре (рисунок 3, кривая 1), присутствуют полосы, принадлежащие полиметилметакрилату, образовавшемуся при облучении и прочно связанному с поверхностью частиц. В облученном в аналогичных условия MMA, содержащем отдельные компоненты реакционной смеси, в отсутствие частиц CdS образование полимера не происходило. Следует отметить, что для образования стабильной коллоидной дисперсии достаточно времени экспозиции ~ 10 с.

Исследована (рисунок 4) кинетика полимеризации MMA в присутствии частиц CdS, осажденных эквимоллярным количеством сероводорода из 5×10^{-3} моль/л раствора $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. Резкое увеличение скорости полимеризации на участке III объясняется гель-эффектом.

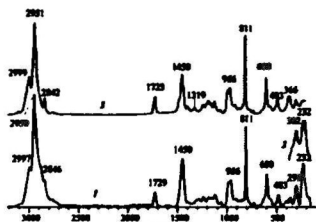


Рисунок 3 – КР-спектры 1 – смеси CdS/ПММА после облучения и осаждения, 2 – CdS, 3 – ПММА

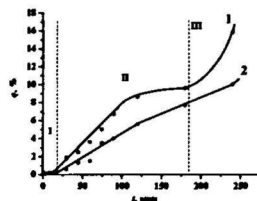


Рисунок 4 – Кинетические кривые реакции фотополимеризации MMA в присутствии наночастиц CdS без – 2 и при – 1 продувке смеси аргоном

На начальном этапе (участок I) степень превращения мономера в среде, содержащей кислород, не превышает 0,1 %. При продувке раствора аргоном степень превращения увеличивается в два раза. Это объясняется ингибированием реакции полимеризации в присутствии O_2 за счет расходования электронов на образования $O_2^{\bullet-}$, участвующих в фотокоррозии (схема 2).

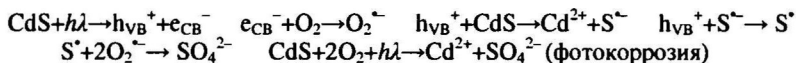


Схема 2 – Процессы, приводящие к фотокоррозии наночастиц CdS

Из схемы 2 видно, что при облучении частиц CdS идет их фотокоррозия, приводящая к появлению дефектов на поверхности, а именно – вакансий серы. Частицы при этом приобретают положительный заряд. На поверхности заряженных частиц могут адсорбироваться отрицательно заряженные ионы CF_3COO^- , HS^- возникающие в результате диссоциации трифторацетата кадмия и неполной диссоциации сероводорода, вследствие чего возможно формирование двойного электрического слоя, приводящего к зарядовой стабилизации наночастиц CdS. Для подтверждения данного предположения был измерен дзета-потенциал частиц, синтезированных в MMA и в ряде органических растворителей близких по свойствам к MMA, а также более и менее полярным (таблица 1).

Таблица 1 – Состав реакционной смеси и свойства частиц CdS, осажденных в органических растворителях

№	1	2	3	4
Растворитель	Метилметакрилат	Этилацетат	Ацетон	Изопропиловый спирт
$C_{Cd(CF_3COO)_2}$, моль/л	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	5×10^{-3}
C_{H_2S} , моль/л	$5,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$
ξ , мВ	-2,4	-142	-31	-148
ΔE_g , эВ	2,99	2,9	2,95	2,93
D , нм	3,9	4,3	4	4,1
$D_{агломератов}$, нм	~ 80	~100	~ 80	~300

В предельных растворителях дзета-потенциал частиц CdS отрицательной его порогового значения (-30 мВ), при котором начинается процесс коагуляции, что говорит о зарядовом механизме стабилизации частиц. Полученные дисперсии стабильны более 3-х суток. Однако, при значении ξ ниже пороговой величины для CdS/MMA так же не наблюдалась коагуляция. Данный факт можно объяснить тем, частицы капсулированы полимером (адсорбционно-сольватный фактор устойчивости). Однако на начальном этапе осаждения, когда полимер еще не образовался, важную роль выполняет зарядовая стабилизация. При добавлении электролита к устойчивой дисперсии CdS/MMA наблюдается выпадение осадка, вероятно вследствие сжатия адсорбционно-сольватных оболочек.

Из частотной зависимости спектров поглощения рассчитан размер CdS в соответствующих растворителях (таблица 1). По данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 5), частицы собраны в агломераты, причем средний размер отдельной частицы не превышает 5 нм. Аналогичная картина наблюдается при определении размера частиц методом динамического рассеяния света. Измеренный размер агломератов находится в пределах 80÷300 нм. После полной полимеризации дисперсии в блоке агломераты разрушаются по мере удлинения полимерных цепей, находящихся в прослойках между частицами, и частицы оказываются равномерно распределены по всему объему (рисунок 6). Образование и разрушение агломератов было подтверждено при исследовании нелинейного рассеяния дисперсий CdS/MMA и композитов CdS/PI/MMA, при импульсном лазерном возбуждении. На рисунке 7 приведены спектры наведенной оптической плотности, возникающей в среде при лазерном возбуждении в течение импульса накачки (кривые 1) и с временной задержкой 35 нс (кривые 2). Уменьшение пропускания (наведенная оптическая плотность) вызвано рассеянием возбужденных частиц в среде.

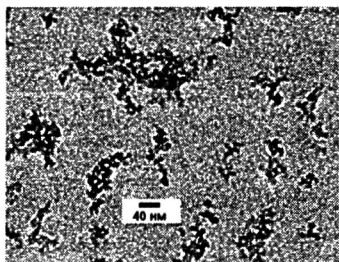


Рисунок 5 – ПЭМ фото дисперсии CdS/MMA (образец № 1, таблица 1)

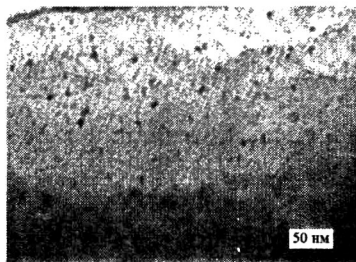
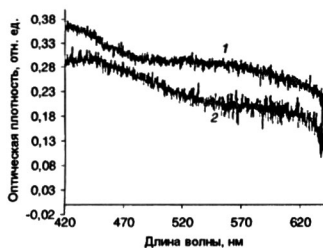
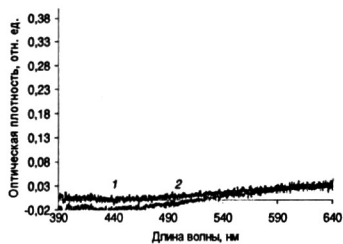


Рисунок 6 – ПЭМ-фото нанокompозита CdS/PI/MMA (образец № 1, таблица 1)



a



б

Рисунок 7 – Спектры наведенной оптической плотности дисперсий CdS/MMA (*a*) и композита CdS/PI/MMA (*б*). Соотношение [Cd]/[S] в реакционной смеси = 1:1. Линейная оптическая плотность дисперсий и композита 0,05. Наведенная оптическая плотность при синхронном зондировании (1), с задержкой 35 нс (2)

Для образцов дисперсий CdS/MMA наблюдается значительное рассеяние (рисунок 7 *a*). Для композитного материала, полученного из той же дисперсий,

дополнительного нелинейного рассеяния не наблюдается (рисунок 7 б). В дисперсии наночастицы сульфида кадмия, собранные в агломераты размером до 100 нм поглощают излучение накачки и передают часть энергии на молекулы полимера, таким образом, в среде формируются центры рассеяния соизмеримые с длиной волны, которые эффективно рассеивают излучение. В композитах CdS/ПММА частицы распределены равномерно и поглощение излучения накачки не приводит к формированию локальных неоднородностей, сравнимых с длиной волны и вызывающих дополнительное рассеяние в среде. Другой результат, который следует из данных, приведенных на рисунке 7 а, подтверждает наличие достаточно большой дефектности частиц CdS в дисперсии. Для частиц с малой дефектностью времена релаксации составляют от десятков до сотен пикосекунд. В таких системах при зондировании среды через несколько наносекунд после воздействия не обнаруживается дополнительного рассеяния. В нашем случае среда эффективно рассеивает излучение и после задержки в 35 нс (кривые 1 и 2 на рисунке 7а), что говорит о больших временах жизни возбужденных состояний наночастиц.

Влияние длины волны источника облучения на размер частиц CdS

После появления в растворе новой фазы, по мере роста наночастиц, их размер достигает значения, позволяющего поглощать квант света с определенной длиной волны. Начинаясь после этого полимеризация и адсорбция полимера на поверхности частиц препятствует дальнейшему их росту, позволяет задать размер частиц на этапе синтеза. На оптических спектрах нанокомпозитов полученных при различной длине волны источника облучения (рисунок 8),

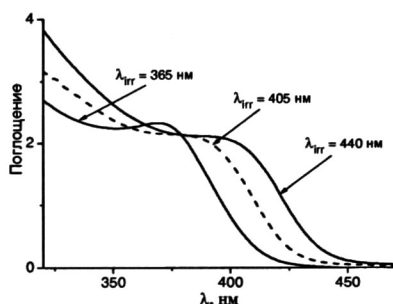


Рисунок 8 – Влияние длины волны источника облучения на положение полос спектра поглощения нанокомпозита CdS/ПММА

наблюдается сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область при увеличении длины волны источника облучения и увеличение размера частиц CdS от 3,8 до 6 нм. Контролировать размер частиц изменяя длину волны удавалось при концентрации $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ в растворе не более 10^{-4} моль/л. При более высоких концентрациях подобный эффект не наблюдается, так как реакция образования сульфида кадмия шла с более высокой скоростью по сравнению с процессом полимеризации, и рост частиц начинался до образования полимерной оболочки.

Для контроля размера частиц посредством их фототравления из спектра излучения мощной ксеноновой лампы вырезались узкие участки при помощи интерференционных фильтров, либо отсекалась коротковолновая часть спектра при помощи цветных оптических стекол. Исследование процессов фототравления наночастиц сульфида кадмия про-

водилось двумя способами: 1) полученную смесь, продолжали облучать с использованием того же узкополосного фильтра ($\lambda_{\text{max}} = 365$ нм), который использовался при ее синтезе. На рисунке 9 представлена динамика изменения среднего размер частиц CdS при фототравлении в среде MMA. В спектрах поглощения дисперсий (не приведены) наблюдается также ослабление выраженности экситонного пика, что говорит об уширении в распределении частиц по размерам. В процессе воздействия на частицы излучения с энергией, превышающей E_g всех частиц, начинается их одновременное фототравление. При этом диаметр частиц малого размера, содержащих меньшее количество атомов, уменьшается быстрее, а большие частицы травятся медленней.

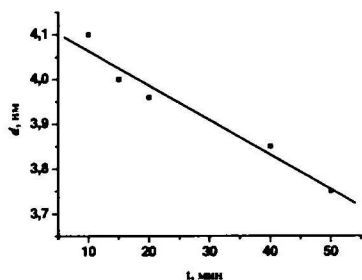


Рисунок 9 – Динамика изменения среднего размер частиц CdS при фототравлении в среде MMA, $\lambda_{\text{обл}} 365$ нм

так как происходило только фототравление частиц, которые поглощают в длинноволновой области и имеют большой размер; малые частицы не были задействованы в этом процессе. Таким образом, облучение смеси, содержащей частицы CdS, светом с энергией меньше энергии экситонного пика, может являться еще одним способом размерного контроля.

Таблица 2 – Изменение характеристик наночастиц в дисперсии в процессе облучения – фототравления

№ образца	Фильтр	$t_{\text{обл}}$, мин	E_g , эВ	D, нм
1	(O) 540 нм	5	2,911	4,20
2	(O) 540 нм	10	2,915	4,19
3	(Y) 425 нм	5	2,920	4,17
4	(Y) 425 нм	10	2,930	4,14

Влияние условий синтеза на размер наночастиц CdS и люминесцентные характеристики композитов

Исследована возможность изменять размер частиц путем их «дорастивания» (таблица 3), при добавлении к зародышевому золю (состав № 1), содер-

жащему избыток ионов кадмия, сероводорода. Видно, что размер частиц при этом увеличивался. Данный факт говорит о том, что при эквимольном соотношении компонентов имеет место неполное осаждение ионов кадмия. Это может быть связано в низкой степени диссоциации сероводорода в неполярном растворителе – метилметакрилате.

Таблица 3 – Составы реакционной смеси и свойства частиц при их доращивании

№	1	2	3
$Cd(TFA)_2$, моль/л	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$
CH_2S , моль/л	$3,25 \times 10^{-3}$	$4,87 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-2}$
$[H_2S]/[Cd(TFA)_2]$	1,4:1	4:1	9:1
E_g , эВ	3,11	2,99	2,83
D , нм	3,6	3,9	4,6

При соотношении ионов кадмия и серы в реакционной смеси, близком к эквимольному, в спектре люминесценции образца присутствует интенсивная полоса «поверхностной» люминесценции с максимумом ~557 нм (рисунок 10, кривая 1). При увеличении концентрации сероводорода до мольного соотношения $[Cd]/[S] = 1:10$ интенсивность «поверхностной» люминесценции уменьшается на порядок, а ее максимум смещается в длинноволновую область (рисунок 10, кривая 2).

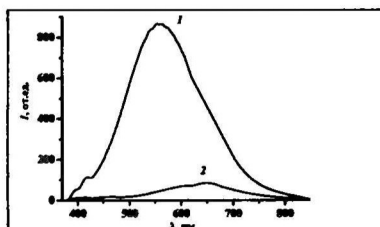


Рисунок 10 – Спектры флуоресценции дисперсий CdS/MMA, полученных при соотношении $[Cd]/[S]$ в реакционной смеси 1:1 (1) и 1:10 (2).

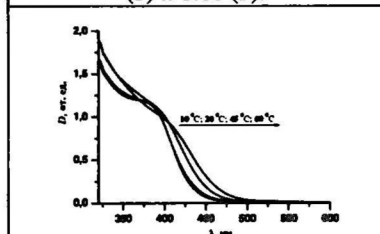


Рисунок 11 – Спектры поглощения дисперсий, синтезированных при различных температурах

Можно предположить, что кривая 1 на рисунке 10 характеризует излучательную рекомбинации электронов, захваченных глубокими ловушками – вакансиями серы. Увеличение содержания сероводорода в реакционной смеси приводит к образованию дефектов иной природы – атомам серы в междоузлиях, что приводит преимущественно к безызлучательной рекомбинации. Устойчивость дисперсий при этом значительно снижается, что подтверждает предположение о том, что дефектность частиц и их заряд играют важную роль в процессе стабилизации на начальном этапе формирования.

На размер частиц, их дефектность, и на вид спектра флуоресценции влияет и температура синтеза. На спектрах поглощения дисперсий (рисунок 11) наблюдается сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область при увеличении температуры реакционной среды. При изменении температуры от 10 до 60 °C размер частиц CdS увеличивался от 4 до 5 нм.

При температурах синтеза не превышающих 20 °С, на спектрах поглощения отчетливо проявляется плечо первого экситонного перехода, что говорит о монодисперсности системы, в то время как при повышенных температурах кривые имеют пологий наклон со слабо выраженным плечом, что говорит об увеличении распределения частиц по размеру. Увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению интенсивности полосы «поверхностной» и увеличению интенсивности полосы «объемной» люминесценции. Также наблюдается сдвиг полосы объемной люминесценции от 470 до 500 нм, что может быть объяснено увеличением размера частиц.

Отжиг нанокомпозитов (100 °С, 24 часа), полученных при избытке сероводорода в реакционной смеси (рисунок 12), приводит к увеличению интенсивности «объемной» люминесценции и уменьшению интенсивности «поверхностной».

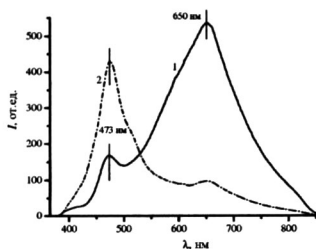


Рисунок 12 – Спектры люминесценции CdS/PMMA нанокомпозитов, полученных при соотношении [Cd]/[S] в реакционной смеси =5:1 – 1 и отожженном при 100 °С – 2

Наблюдающееся залечивание дефектов может происходить при участии ионов HS^- , находящихся в двойном слое вблизи частиц CdS. Таким образом возможно управлять дефектностью частиц и свойствами нанокомпозитов на их основе. Несколько иные результаты получились при покрытии частиц CdS оболочкой сульфида цинка. В этом случае также имевшее место исчезновение полосы поверхностной люминесценции не сопровождалось ростом интенсивности объемной люминесценции композита.

Влияние добавки редкоземельных элементов и органических красителей на спектрально-люминесцентные свойства нанокомпозита

Введение трифторацетатов гольмия и неодима на этапе синтеза влияет на вид спектров поглощения и флуоресценции, как дисперсии, так и конечного композита (рисунок 13). На рисунке 13, кривая 1, кроме края полосы поглощения наночастиц CdS в коротковолновой области, в диапазоне от 350 до 900 нм наблюдаются характерные узкие полосы поглощения редкоземельных элементов. Спектр флуоресценции композита формирует излучение наночастиц CdS. На фоне широкополосной флуоресценции наночастиц CdS в спектрах излучения композитов проявляются наиболее интенсивные полосы поглощения Ho и Nd в виде узких провалов (рисунок 13, кривая 2). Композиты (CdS, Nd^{3+} , Ho^{3+})/PMMA имеющие широкий спектр флуоресценции и имеющие набор характерных узких линий поглощения в диапазоне от ближнего УФ до ближней ИК области спектра могут быть использованы в качестве стандартных образцов для калибровки спектрофотометров и флуориметров по длинам волн. Были изучены спектрально-люминесцентные свойства композитов CdS/PMMA с раз-

личными по спектру и физико-химическим свойствам красителями. Для исследования влияния органических красителей на оптические свойства композитов CdS/ПММА были выбраны КТ, имеющие низкую «объемную» люминесценцию. Малоинтенсивная «поверхностная» люминесценция лежала в красной области спектра с максимумом около 600 нм.

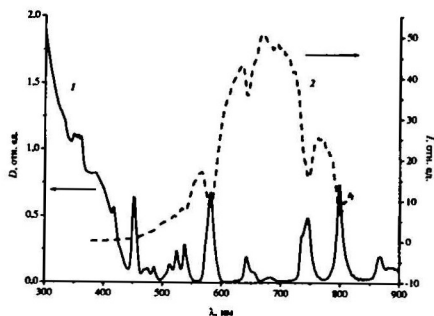


Рисунок 13 – Спектры поглощения – 1 и флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) – 2 нанокompозита (CdS, Nd^{3+} , Ho^{3+})/ПММА. Спектр флуоресценции измерен под углом 90° к возбуждающему излучению

Для большинства композиций спектры поглощения и флуоресценции композита (CdS + краситель)/ПММА соответствуют суммарному спектру отдельных составляющих в ПММА. Другая картина наблюдается при ведении в композицию внутринионного мероцианинового красителя М2 и симметричного катионного полиметинового красителя НС. При ведении CdS спектр красителя М2 сдвинулся в длинноволновую область, что можно частично объяснить сольватохромными эффектами, по-

скольку полярность и кислотность исходных растворов с наночастицами и без была различной из-за использования в первом случае трифторацетата кадмия. Кроме того, интенсивность поглощения М2 в суммарном спектре композита стала в 3 и более раза меньше (рисунок 14 а), чем в ПММА, что так же можно объяснить как распадом красителя, так и частичным изменением его поглощающей способности при изменении межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на значительное уменьшение интенсивности поглощения красителя в композите, наблюдается увеличение интенсивности его люминесценции, причем более чем на порядок (рисунок 14 б, кривые 3, 4 по отношению к кривой 2). Кроме того, в спектре излучения композита появляется полоса «объемной» люминесценции наночастиц CdS (рисунок 14 б, кривые 3, 4). Краситель вводился в дисперсию после образования CdS (кривая 3) и непосредственно в реакционную смесь (кривая 4). Полученные данные позволяют предположить, что в результате сорбции красителя на поверхности наночастицы происходит, либо «залечивание» дефектов, либо образование структуры, препятствующей безызлучательной рекомбинации энергии электронного возбуждения. Такое же появление «объемной» люминесценции наночастиц CdS наблюдается и для композитов с красителем НС, излучающем и поглощающем в той же спектральной области, что и М2. Однако, в отличие от М2, для НС не происходит увеличения интенсивности люминесценции красителя.

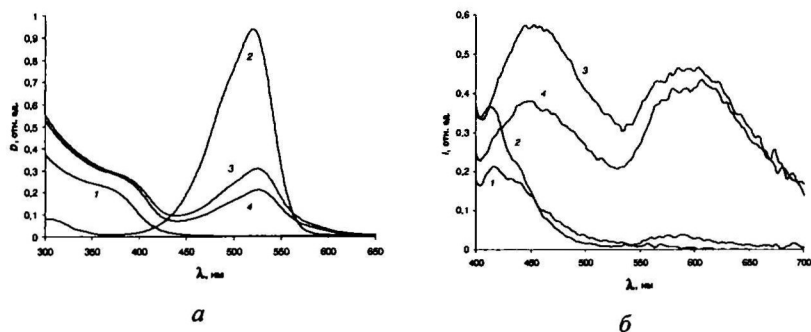


Рисунок 14 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) полимерных образцов, допированных: наночастицами CdS – 1, органическим красителем – 2, композицией CdS + краситель – 3, 4. Краситель мероцианин M2. Спектры поглощения нормированы для толщины образца 1 мм, схема регистрации флуоресценции «на отражение»

Выводы

1. В условиях облучения реакционной среды процесс стабилизации формирующихся в среде метилметакрилата частиц CdS обусловлен двумя факторами: зарядовой стабилизацией и образованием адсорбционно-сольватной оболочки из молекул полимера.

2. В стабильной дисперсии частицы сульфида кадмия размером не более 5 нм собраны в агломераты диаметром ~ 100 нм, после полимеризации в блоке агломерированные частицы равномерно распределяются по его объему.

3. Скорость фототравления частиц CdS в MMA максимальна, когда энергия излучения близка к энергии экситонного пика. В этом случае распределение частиц по размеру в процессе травления расширяется, так как одновременно происходит травление частиц разного размера. При облучении дисперсии излучением с энергией вблизи края Урбаха скорость травления падает, но распределение частиц по размерам сохраняется.

4. Варьирование соотношений концентраций реагирующих компонентов и температурного режима синтеза позволяет изменять размер частиц CdS и ширину распределения частиц по размерам.

5. Частицы, образующиеся при синхронном осаждении и облучении CdS в среде MMA, содержат вакансии серы на поверхности

6. Термическая обработка композита при 100 °C в течение 24 часов позволяет снизить дефектность частиц CdS, что отражается в уменьшении интенсивности полосы поверхностной люминесценции и увеличении интенсивности объемной.

7. Введение солей редкоземельных элементов приводит к изменению спектра флуоресценции синтезируемых композитов. Как в спектре поглощения, так и в спектре испускания наблюдается несколько характерных полос.

Наличие данных полос делает возможным использования данного композита в качестве стандартного образца для калибровки спектрального оборудования.

8. Внутрионные мероцианиновые красители взаимодействуют с поверхностью наночастиц CdS, что может приводить к увеличению излучательной способности красителей.

9. Для длинноволновых по отношению к наночастицам CdS ионных полиметиновых и внутрионных мероцианиновых красителей, способных сорбироваться на поверхности частиц, обнаружен эффект появления «объемной» люминесценции наночастиц в исходно дефектных частицах. Это связано, либо с залечиванием дефектов при сорбции красителей на поверхности частицы, либо с блокированием путей безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения наночастиц. Нейтральные красители этой же спектральной области не приводят к изменению излучательных свойств CdS.

Список цитируемых источников

1. Semiconductor nanocrystal quantum dots: Syntesis, assembly, spectroscopy and applications // Ed. By A.L. Rogach, Springer-Verlag/Wien. – 2008. – 372 p.
2. Tomczak N., Janczewski D., Han M., Vancso G.J. Designer polymer-quantum dot architectures // Progress in Polymer Science. – 2009. – V. 34. – P. 393-430.
3. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 8706-8715.
4. L. Pedone, E. Caponetti, M. Leone Synthesis and characterization of CdS nanoparticles embedded in a polymethylmethacrylate matrix // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 284. – P. 495-500.
5. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. – 1998. – Вып. 2. – С. 125-129.
6. Светличный В.А. Установка для исследования спектров поглощения красителей в возбужденных состояниях методом накачка-зонд с флуоресцентным зондом // Приборы и техника эксперимента – 2010. – Т. 53. – № 4. – С. 117-123.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В. Методика синтеза и оптические свойства нанокомпозитов CdS-полиметилметакрилат // Изв. ВУЗов. Физика. – 2006. – № 12. – С. 81-85.
2. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю. Синтез и свойства композиционных материалов на основе наночастиц CdS и оптически прозрачного полимера// Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 12/2. – С. 16-20.
3. А.А. Бирюков, Т.И. Изаак, Е.Ю. Готовцева, И.Н. Лапин, А.И. Потеев, В.А. Светличный Оптические свойства дисперсий CdS/MMA и нанокомпозитов

CdS/PMMA, полученных при одностадийном размероконтролируемом синтезе // Изв. ВУЗов. Физика. – 2010. – № 8 – С. 74-80.

4. Бирюков А.А., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю., Изаак Т.И. Одностадийный размерно-контролируемый синтез наночастиц сульфида кадмия в среде метилметакрилата // Мат-лы III Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Россия, Томск. – 2007. – С. 288-290.

5. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю., Мешалкин Ю.П. Размерно-контролируемый синтез и оптические свойства нанокомпозигов CdS/полиметилметакрилат // Международный симпозиум «Нанопотоника». Украина, Ужгород. – 2008. – С. У-25

6. T.I. Izaak, A.A. Biryukov, V.A. Svetlichnyi, Yu.P. Meshalkin Size-controlled synthesis of CdS nanoparticles in methylmethacrylate monomer under intensive irradiation// Abstr. of «III International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics». Moscow, Russia. – 2008. – P. 63.

7. А.А. Бирюков, Изаак Т.И., Готовцева Е.Ю., Светличный В.А. Методики синтеза полупроводниковых наночастиц CdS в среде MMA и изучение оптических свойств синтезируемых нанокомпозигов // XX симпозиум «Современная химическая физика». Россия, Туапсе. – 2008. – С. 16.

8. Бирюков А.А., Изаак Т.И. Синтез и свойства монодисперсных нанокомпозигов CdS/полиметилметакрилат // Тезисы докладов X всероссийской молодежной конференция «По физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике». Санкт-Петербург. – 2008. – С. 56.

9. А.А. Бирюков, Т.И. Изаак, Е.Ю. Готовцева, В.А. Светличный Оптические свойства наночастиц CdS в среде MMA // Мат-лы IV Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Россия, Томск. – 2008. – С. 487-489

10. Бирюков А.А., Готовцева Е.Ю. Методика синтеза флюоресцирующих оптически прозрачных материалов на основе наночастиц CdS и солей редкоземельных элементов // Мат-лы V Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Россия, Томск. – 2009. – С. 471-474.

11. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю., Бабкина О.В. Синтез нанокомпозигов CdS/полиметилметакрилат для оптических применений // Тезисы докладов IV всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Россия, Санкт-Петербург. – 2009. – С. 87-88.

12. А.А. Бирюков, Е.Ю. Готовцева Нанокомпозиты CdS/PMMA: Управление размером наночастиц и оптическими свойствами композигов в процессе синтеза // Сборник тезисов II международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий «Международный форум по нанотехнологиям». Россия, Москва. – 2009. – С. 587-588.

13. A. Biryukov, T. Izaak, E. Gotovtseva, V. Svetlichnyi Synthesis and properties of polymethylmethacrylate/CdS nanocomposites // Abstr. of «14th International conference on II-VI compounds». St. Petersburg, Russia. – 2009. – P. 168.

14. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю. Синтез и оптические свойства композиционных материалов на основе наночастиц CdS, CdSe и ПММА // Мат-лы II Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов». Россия, Томск. – 2009. – С. 292-295.

Тираж 100 экз. Заказ 1143.
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники.
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.
Тел. (3822) 533018.